

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月25日
Date of Application:

REC'D 09 DEC 2004

出願番号 特願2003-279578
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-279578]

WIPO PCT

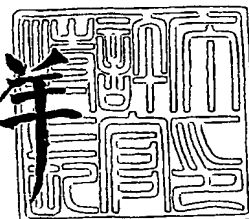
出願人 株式会社スリーボンド
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3106639

【書類名】 特許願
【整理番号】 PYO-0310
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 4/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 番地株式会社スリーボンド内
 【氏名】 金田 光浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000132404
 【住所又は居所】 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6
 【氏名又は名称】 株式会社スリーボンド
 【代表者】 金子 覚
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 054841
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(a) 分子中に少なくとも 1 つ以上のラジカル重合性官能基を有する化合物、(b) 有機過酸化物、(c) o-ベンゾイックスルフィミドおよび (d) アルカリ金属を除く金属とエチレンジアミン四酢酸、との錯体からなることを特徴とする嫌気硬化性組成物。

【請求項 2】

前記 (a) 成分 100 重量部に対し、(b) 成分 0.1 ~ 5 重量部、(c) 成分 0.1 ~ 5 重量部、(d) 成分 0.01 ~ 2 重量部配合することを特徴とする請求項 1 に記載の嫌気硬化性組成物。

【請求項 3】

アルカリ金属を除く金属が Mg、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ag から選ばれる請求項 1 または 2 に記載の嫌気硬化性組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 嫌気硬化性組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、従来の嫌気硬化性組成物と同様の保存性を保ちながら、且つ不活性金属を被着体としたときの硬化時間を大幅に向上させることが可能な嫌気硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

嫌気硬化性組成物は（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする硬化性組成物であり、空気または酸素と接触している間は長期間ゲル化せずに液状状態で安定に保たれ、空気または酸素が遮断もしくは排除されると急速に硬化する性能を有するものであり、このような性質を利用して該組成物はネジ、ボルト等の接着、固定、嵌め合い部品の固着、フランジ面間の接着、シール、鑄造部品に生じる巣孔の充填等に使われている。

【0003】

嫌気硬化性組成物は被着体に塗布し貼り合わせるにより、空気または酸素を遮断・排除することができ、硬化させることができる。このときの硬化時間（セットタイム）は同じ組成の嫌気硬化性組成物であっても被着体の材質により相異なる。これは嫌気硬化性組成物は被着体である金属を酸化させることで自分自身は還元され、この化学反応により硬化するため、被着体の金属の種類によって硬化時間（セットタイム）が異なるというわけである。特に、光沢クロメート、グリーンクロメートなどの酸化防止処理された被着体は被着体表面に活性な金属イオンの存在量が少ないため嫌気硬化性組成物を反応させる能力が乏しく、硬化時間がかかり遅くなる。このような被着体を速く接着するためには、被着体表面を少しでも速く酸化させることが重要であると考えられ、配合物中に精製水を加えたり、カルボニル基などを有するモノマーを使用したり、それらと併用で連鎖移動剤などにより組成物の反応性そのものを挙げて、セットタイムの向上を図った嫌気硬化性組成物が一般に用いられている。これらは、特許文献1、特許文献2等に記載されている。

【0004】

【特許文献1】 特公平2-44345号公報

【特許文献2】 特公昭48-9460号公報

【0005】

ところが、それらにおいても材質ごとのセットタイムの差は大きく、特に不活性金属を速硬化させることができる嫌気硬化性組成物は得られていない。

【0006】

ところで、嫌気硬化メカニズムは基本的に過酸化物を開始剤としたラジカル重合であるため、過酸化物が金属イオンにより分解され、反応が開始する。そのため嫌気硬化性組成物中に金属イオンを存在させるとゲル化の原因となる。よって、組成物中に銅イオンやバナジウムイオンを存在させることはできず、これらを組成物中に添加しておくことは不可能であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したとおり、保存安定性を犠牲にしないで不活性金属をも速硬化させることができる嫌気硬化性組成物が望まれていたが、満足するものは得られていなかった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は上述した従来の問題点を克服するものであり、すなわち（a）分子中に少なくとも1つ以上のラジカル重合性官能基を有する化合物、（b）有機過酸化物、（c）o-ベンゾイックスルフィミド、（d）アルカリ金属を除く金属とエチレンジアミン四酢酸との錯体からなることを特徴とする嫌気硬化性組成物である。

【0009】

本発明に使用される分子中に少なくとも1つ以上のラジカル重合性官能基を有する化合物は以下に説明されるものである。まず、ラジカル重合性官能基とは、アクリロイル基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、プロベニル基などがあげられる。このような官能基を1つ有する化合物は一般的にラジカル重合性モノマーと呼ばれ、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等があげられる。なお、(メタ)アクリルとはアクリルとメタクリルを総称したものである。

【0010】

ラジカル重合性官能基を2つ以上有するものとして、比較的低分子の化合物の分子中にラジカル重合性官能基が2つ以上存在するいわゆるラジカル重合性多官能モノマーと、比較的高分子の化合物の両末端などにラジカル重合性官能基を有する、いわゆるラジカル重合性オリゴマーが挙げられる。ラジカル重合性多官能モノマーとしてはエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0011】

ラジカル重合性オリゴマーとしてはビスフェノールなどのグリシジルエーテルのエポキシ基にアクリル酸、メタクリル酸もしくはそれらの多量体を反応させて得られるエポキシ変性(メタ)アクリレート、水酸基含有(メタ)アクリレートと末端イソシアネート基含有化合物とを反応して得られるウレタン結合含有(メタ)アクリレート、ポリエーテル樹脂の末端に(メタ)アクリロイル基を反応させた化合物、ポリエステルの末端に(メタ)アクリロイル基を反応させた化合物などが挙げられる。

【0012】

これらは単独で用いても良いし嫌気硬化性組成物の粘度の調整、あるいはその硬化物の特性を調整する目的で、複数を混合してもどちらでも良いが、通常、単独で所望の性能を出すことが困難であるためラジカル重合性モノマーとラジカル重合性オリゴマーを混合して使用することが好ましい。

【0013】

本発明に用いられる(b)有機過酸化物は従来より嫌気硬化性組成物にて用いられているもので、特に限定されるものではなく、例えば、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ペンタンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアリルパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシド、メチルシクロヘキサノールパーオキシド等のケトンパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドアセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシペンゾエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシマレエート等のパーオキシエステル類等の有機過酸化物等が挙げられる。

【0014】

これらの有機過酸化物は単独で或いは二種以上の混合物として用いることができる。この(b)成分の配合量は、(a)成分の合計重量100重量部に対して0.1~5重量部である。この場合、0.1重量部よりも少ないと重合反応を生じさせるのに不十分であり、5重量部よりも多いと、嫌気硬化性組成物の安定性が低下する。

【0015】

本発明において用いられる(c)成分は α -ベンゾイックスルフィミドであり嫌気性組成物には通常使用される成分である。 α -ベンゾイックスルフィミドはいわゆるサッカリ

ンであり、(c)成分の添加量は(a)成分100重量部に対して0.5~5重量部配合される。

【0016】

本発明において用いられる(d)成分はエチレンジアミン四酢酸(EDTA)の金属錯体である。錯体を形成する金属はアルカリ金属を除く金属のイオンである。実際、エチレンジアミン四酢酸と錯体を形成するものは多数存在し、本発明に最適なものと、多量添加しないと効果の現れないものとがある。本発明に適する金属として、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Agがあげられる。ところで、エチレンジアミン四酢酸は金属キレート剤として嫌気硬化性組成物に添加することは公知である。これは、嫌気硬化性組成物中に金属イオンが存在すると前述の理由により保存安定性が損なわれるためであり、製造過程中に混入したり、原料自体に存在する金属イオンを金属キレート剤で捕獲して、イオンを不活性なまま保持し、保存安定性を向上させるというものである。このキレート剤としてはエチレンジアミン四酢酸やトリエチレンテトラミン六酢酸などが使用されるが、金属塩でない酸で使用されるか、ナトリウム塩で使用されるものであった。しかし、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩を添加しても本発明の作用効果は全く発揮しない。

【0017】

CuやFeなどの金属イオンは嫌気硬化性組成物から排除されるべきものと考えられ、積極的に添加するという検討はなされていなかった。ただし、2液混合硬化性のSGA接着剤などのように有機過酸化物と金属イオンを別容器で保存する場合は保存安定性には影響がないため金属イオンを積極的に使用することができたが、これらの金属塩化合物を1液嫌気硬化性組成物に使用したら、即ゲル化してしまい使用することはできない。

【0018】

また、本発明のエチレンジアミン四酢酸の金属錯体は単一の金属イオンとの錯体でなくともかまわない。たとえば、FeイオンとNaイオンの複合錯体であってもかまわなく、むしろ、入手のしやすさから後者の方が好ましい。

【0019】

本組成物に(d)成分を添加すると、グリーンクロメート、有色クロメート、光沢クロメート、黒色クロメート処理などの酸化防止処理された被着体への、硬化時間が早くなり、接着力が若干強くなる。しかも、後述する適量の(d)成分を添加しても保存安定性が悪くならない。(d)成分の添加の方法は(d)成分の溶解性により、水酸基含有(メタ)アクリレートにあらかじめ溶解したり、水にあらかじめ溶解して組成物中に添加することが望ましい。

【0020】

(d)成分は100重量部に対して0.01~2重量部添加することができる。(d)の配合割合が0.001重量部未満では重合促進剤としての効果はなく、また2重量部を越えると嫌気性組成物の保存安定性が悪くなる。

【0021】

本組成物は上記成分以外に重合を促進する成分を少量添加することができる。重合促進剤としてはアミン化合物、メルカプタン化合物、ヒドラジン誘導体を挙げることができる。アミン化合物は1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナルジン等の複素環第2級アミン、キノリン、メチルキノリン、キナルジン、キノキサリンフェナジン等の複素環第3級アミン、N, N-ジメチルーアニシジン、N, N-ジメチルアニリン等の芳香族第三級アミン類、1, 2, 4-トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾキサゾール、1, 2, 3-ベンゾチアジアゾール、3-メルカプトベンゾトリアゾール等のアゾール系化合物等が挙げられる。また、メルカプタン化合物としてはn-ドデシルメルカプタン、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン等の直鎖型メルカプタンが挙げられる。ヒドラジン誘導体としてはエチルカルバゼート、N-アミノルホダニン、アセチルフェニルヒドラジン、p-ニトロフェニルヒドラジン、p-ト

リスルホニルヒドラジド等が挙げられるがこれに限定したものではない。

【0022】

これらの重合促進剤の配合割合は (a) 成分が 100 重量部に対して 0~1 重量部であり、好ましくは 0.1~0.5 重量部である。重合促進剤の配合割合が 0.1 重量部未満では重合促進剤としての効果はなく、また 0.5 重量部を越えると嫌気硬化性組成物の保存安定性が悪くなる。

【0023】

本発明は更に種々の添加剤を使用できる。例えば、保存安定性を得るためには、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のラジカル吸収剤、エチレンジアミン 4 酢酸又はその 2-ナトリウム塩、シユウ酸、アセチルアセトン、*o*-アミノフェノール等の金属キレート化剤等を添加することもできる。更に、その他に嫌気硬化性樹脂の性状や硬化物の性質を調整するために、増粘剤、充填剤、可塑剤、着色剤等を必要に応じて使用することができる。

【発明の効果】

【0024】

従来の、嫌気硬化性組成物は亜鉛クロメート処理された金属などの不活性金属を接着するのは困難で、接着力が弱く、硬化に長時間を要していた。本発明の組成物は不活性金属が被着体であっても、硬化速度が速く、接着力も向上したものである、しかも、硬化速度が速くなったにもかかわらず保存安定性は従来の嫌気硬化性組成物と同等で室温で長期保存可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明を実施例により優れた効果を証明する。なお、表中の配合はすべて重量部である。使用したラジカル重合性化合物は、2-ヒドロキシメタクリレート (HEMA)、50 重量部 2, 2-ビス [4- (メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン 50 重量部を使用した。(b) 成分としてクメンハイドロパーオキサイドを 1 重量部、(c) 成分として、*o*-ベンゾイックスルホイミドを 1 重量部、その他金属キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸の 2 ナトリウム塩 (EDTA・2Na) を 0.02 重量部、(d) 成分としてエチレンジアミン四酢酸の銅・2 ナトリウム塩 (EDTA・2Na・Cu (II)) を 0.01 から 0.05 重量部添加することで嫌気硬化性組成物を調製した。

【0026】

(硬化性試験)

1. 実施例 1~7、比較例 1、2 は EDTA・2Na・Cu (II) の添加量を変えて各組成物を調製した。上記で得られた各組成物を JIS B1180 の光沢クロメート六角ボルト (M10、P1.5×20mm) のねじ部に 1 滴塗布し、JIS B1181 の光沢クロメート六角ナットをボルトの途中まで 0 N・m で締め込み、25℃40% の環境で放置し硬化時間を測定した。

【0027】

接着強度は JIS B1180 の光沢クロメート六角ボルト (M10、P1.5×20mm) のねじ部に 1 滴塗布し、JIS B1181 の光沢クロメート六角ナットをボルトの途中まで 0 N・m で締め込み、25℃40%、24 時間放置した。トルク測定器を用い、ナットをゆるめる方向に連続で回転させ、ナットがはじめて動き出した点 (接着破壊時) のトルクを測定した。

【0028】

保存安定性の評価は加熱促進試験として 80℃ゲル化試験を行った。各組成物を 80℃の加熱炉に入れ 1 時間放置する。その後、ゲル化、ゲル状物ができているものは×、増粘しているものは△、ほとんど増粘していないものは○とした。結果を表 1 に示した。表 1 からわかるように EDTA・2Na・Cu (II) を加えることでセットタイムを速くすることができる。

【0029】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
モノマー	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EDTA・2Na・Cu (II)	重量部	0.01	0.03	0.05	0.1	1.0	1.5	2.0	0	3.0
セットタイム	分	30	17	15	16	15	15	15	90	15
接着強度	N・m	17	20	25	25	25	25	25	10	25
保存安定性	判定	○	○	○	○	○	○	△	○	×

【0030】

2. 実施例 8～12、は EDTA 金属錯体の金属イオンを変化させておこなった。上記実施例 1 と同様の配合で EDTA・金属錯体の量を 0.02 重量部と溶解性を一定にするため精製水 0.2 重量部に加え行った。用いた EDTA 金属錯体は、精製水のみ、Mg、Mn、Fe、Ni、Ca を使用した。上記で得られた各組成物を実施例 1 と同様に M10 ボルトに 1 滴塗布しナットを 0 N・m で組み込み 10 分ごとに測定を行った。安定性の評価は実施例 1 と同様におこなった。評価結果は、表 2 に示した。表 2 からわかるように EDTA の金属錯体を加えると加えないものに比べ明らかにセットタイムを向上させている。熱に対する安定性も良好であることが確認できた。

【0031】

【表2】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1
モノマー	重量部	100	100	100	100	100	100
EDTA 金属錯体	重量部	Mg	Mn	Fe	Ni	Ca	水のみ
セットタイム	分	30	30	40	40	30	70
接着強度	N・m	20	20	17	17	25	10
保存安定性	判定	○	○	○	○	○	○

【0032】

3. 比較例 2 は実施例 1 の配合において EDTA の金属錯体を添加しないで硬化促進剤としてエチルヘキサン酸銅 0.05 重量部を添加し、その時の硬化性能を測定した。また比較例 3～6 は実施例 1 の配合を基本として (d) 成分の EDTA 金属錯体の代わりに他のキレート剤と称される化合物およびその金属塩で行った。ただし、比較例 3～6 は実施例 8 と同様に溶解性を一定にするため精製水 0.2 重量部に加え行った。さらに、比較例 7～8 は実施例 1 の配合を基本として (d) 成分の代わりに EDTA 単体、EDTA のナトリウム塩 0.02 重量部 (合計 0.04 重量部) にさらに酸化銅 0.01 重量部を添加したものを配合した。用いたキレート剤はニトリオ三酢酸 (NTA) の銅錯体、ヒドロエチルイミノ二酢酸 (HIDA) のバナジウム錯体、トリエチレンテトラミン六酢酸 (TTHA) の銅錯体、プロパンジアミン四酢酸 (PDPA) の鉄錯体を使用した。上記で得られた各組成物を上記同様にセットタイム、強度、保存安定性の評価結果は、表 3 に示した。表 2 からわかるように EDTA でないキレート剤では効果はなく、かえって保存安定性を劣化されるものであることが確認できた。

【0033】

【表 3】

		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
モノマー	重量部	100	100	100	100	100	100
キレート剤	重量部	NTA	HIDA	TTHA	PDTA	EDTA	EDTA
錯体の金属	重量部	Cu	Va	Cu	Fe	なし	Na
セットタイム	分	10	10	80	90	90	120
接着強度	N・m	5	5	5	5	10	10
保存安定性	判定	×	×	○	○	×	○

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明の嫌気硬化性組成物は被着体が非活性金属の場合でも速硬化が可能であり、ネジ、ボルト等の接着、固定、嵌め合い部品の固着、フランジ面間の接着、シール等に適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

嫌気硬化性組成物の保存性を保ちながら、且つ不活性金属に対する硬化時間を大幅に向上させることが可能な嫌気硬化性組成物をえること。

【解決手段】

(a) 分子中に少なくとも1つ以上のラジカル重合性官能基を有する化合物、(b) 有機過酸化物、(c) オーペンゾイックスルフィミドおよび(d) エチレンジアミン四酢酸とアルカリ金属を除く金属との錯体エチレンジアミン四酢酸の金属錯体からなることを特徴とする嫌気硬化性組成物。金属錯体を形成する金属はMg、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Agから選ばれることが好ましい。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-279578
受付番号	50301228191
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 7月25日

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 5 7 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 3 2 4 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 番地

氏 名

株式会社スリーボンド

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.